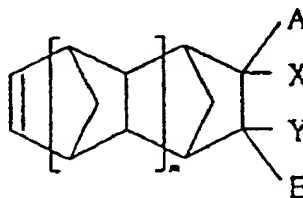


PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **02036224 A**(43) Date of publication of application: **06.02.90**(51) Int. Cl. **C08G 61/08**(21) Application number: **63185491**(22) Date of filing: **27.07.88**(71) Applicant: **JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD**(72) Inventor:
**IIO AKIRA
GOTO KOHEI
KOMIYA TAKESHI
HISATOMI MASAO****(54) RECOVERY OF POLYMER****(57) Abstract:**

PURPOSE: To obtain a polymer having excellent transparency, heat-resistance, aging resistance, mechanical characteristics, etc., and suitable as a molding material, lens, etc., by mixing a mixture of a good solvent and a poor solvent to a solution of a ring-opened polymer of a specific monomer, thereby coagulating and precipitating the polymer.

CONSTITUTION: (A) A monomer of formula (A and B are H or 1-10C hydrocarbon group; X and Y are H, 1-10C hydrocarbon group, etc.; m is 0 or 1) (e.g., carboxymethyltetracyclo-3-dodecene) is subjected to ring-opening polymerization to obtain a polymer solution. The solution is mixed with (B) a mixed solvent produced by mixing (i) a good solvent of the polymer (e.g., toluene) and (ii) a poor solvent of the polymer (e.g., hexane). The volume ratio of the solvents (i):(ii) is 5:95-50:50 and that of the polymer solution A to the mixed solvent B is 1:99-30:70. The polymer precipitated by the above process is recovered e.g., by centrifugal separation.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

⑤ Int. Cl.⁵
C 08 G 61/08識別記号
NLH庁内整理番号
8215-4J

④ 公開 平成2年(1990)2月6日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全10頁)

⑥ 発明の名称 重合体の回収方法

② 特 願 昭63-185491

② 出 願 昭63(1988)7月27日

⑦ 発 明 者 飯 尾 章 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
⑦ 発 明 者 後 藤 幸 平 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
⑦ 発 明 者 小 宮 全 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
⑦ 発 明 者 久 富 雅 男 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
⑦ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
⑦ 代 理 人 弁理士 大井 正彦

明 細 書

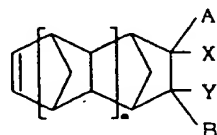
1. 発明の名称 重合体の回収方法

2. 特許請求の範囲

1) 下記一般式(I)で表わされる少なくとも1種の単量体の開環重合体、当該単量体とこれと共重合可能な他の単量体との開環共重合体および/またはそれらの水素添加重合体の溶液から当該重合体を回収する方法において、

相互に混和する当該重合体の良溶媒と貪溶媒とを容量比で5:95~50:50の範囲となる割合で混合してなる混合溶媒を、回収すべき重合体の溶液に対し、当該重合体の溶液と混合溶媒との容量比が1:99~30:70となる割合で混合し、これにより重合体を凝固析出させる工程を含むことを特徴とする重合体の回収方法。

一般式(I)



〔式中AおよびBは水素原子または炭素数1~10

の炭化水素基、XおよびYは水素原子、炭素数

1~10の炭化水素基、ハロゲン原子、ハロゲン

原子で置換された炭素数1~10の炭化水素基、

-(CH₂)_m-COOR¹、-(CH₂)_m-OCOR¹、-(CH₂)_m-CN、-(CH₂)_m-CONR²R³、-(CH₂)_m-COOZ、-(CH₂)_m-OCOZ、-(CH₂)_m-OZ、-(CH₂)_m-WまたはXとYから
$$\begin{array}{c} \text{—CO} \\ \text{構成された} \quad \text{—CO} \\ \text{—CO} \end{array} > \text{O} \text{若しくは} \begin{array}{c} \text{—CO} \\ \text{—CO} \end{array} > \text{NR}^4$$

を示し、XおよびYの少なくとも1つは水素原子および炭化水素基以外の基、mは0または1である。なお、R¹、R²、R³およびR⁴は炭素数1~20の炭化水素基、Zは炭化水素基またはハロゲン原子で置換された炭化水素基、WはSiR⁵、D、(R⁵は炭素数1~10の炭化水素基、Dはハロゲン原子、-OCOR⁶または-OR⁶(R⁶は炭素数1~10の炭化水素基を示す)、pは0~3の整数を示す)、nは0~10の整数を示す。]

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は重合体の回収方法、更に詳細には、透明性、耐熱性、耐老化性および種々の機械的特性に優れた重合体を与える特定の環状単量体による当該重合体を、その溶液から回収する方法に関するものである。

〔従来の技術〕

近年において、透明性樹脂は、自動車部品、照明機器、電気部品、雑貨など通常の透明性が要求される成形材料として使用される以外に、光学的性質を重視する光学材料として応用されてきている。そして光学材料としては、単なる透明性のみならず、従来の透明性樹脂では満足し得ない一層高度の機能が要求されている。

最近において、極性基を有するジシクロヘブテン誘導体および／またはテトラシクロドデセン誘導体を単独で重合して得られる重合体、これらの単量体と共重合可能な単量体とを共重合させて得られる共重合体またはこれらの重合体を更に水素

添加して得られる水素添加重合体は、優れた光学特性、すなわち高い透明性と低屈折性を有すると共に、優れた耐熱性、耐老化性および大きな機械的強度を有し、しかも十分な耐湿性を有するものであることが判明した。

しかしながら、通常の重合方法で製造される上記重合体は、その分子量分布が相当に広く、また一般的な重合体の後処理方法では十分に除去することのできない未反応単量体や特に低分子量重合体を相当多量に含有するものである。そのため、斯かる重合体は、ガラス転移温度および熱変形温度が低いものとなって実用性に欠けたものとなる。すなわち、斯かる重合体から得られる成形品においては、未反応単量体や低分子量重合体に起因して発泡したり表面が粘着性を帯びたものとなり、また成形物表面に失透が生じ、力学的性質も劣ったものとなる、という問題があった。

従来知られている上記の重合体の処理法としては、当該重合体を含む系にアルコール系化合物などの特定の化合物を加えて処理した後、キレート

結合を形成する化合物を含む水溶液で処理する方法（特開昭49-130500号公報）、ヒマシ油、有機カルボン酸またはそのアルカリ塩と金属塩または金属水酸化物、特定のリン酸エステルのうち1種類と水との組合せからなるものを添加した後スチームストリッピングして回収する方法（特開昭52-47852号公報）、N-アシルエタノールアミン化合物およびアミン系非イオン界面活性剤から選ばれた少なくとも1種を加えた後、スチームストリッピングして回収する方法（特開昭52-126500号公報）、10～90重量%のトリエタノールアミン水溶液で処理して回収する方法（特開昭54-99198号公報）などが提案されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、上述の方法は、回収しようとする重合体中に残留する重合触媒金属を除去するためには有効であるが、未反応単量体や低分子量重合体は殆ど除去することができない。

従って、上記重合体の溶液から、未反応単量体や低分子量重合体の含有率が十分に低く、従って

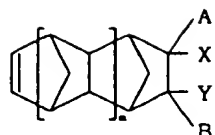
一層高品質の成形材料となる重合体を回収することのできる方法の提供が望まれている。

〔課題を解決するための手段〕

本発明の重合体の回収方法においては、下記一般式（I）で表わされる少なくとも1種の単量体の開環重合体、当該単量体とこれと共重合可能な他の単量体との開環共重合体および／またはそれらの水素添加重合体の溶液から当該重合体を回収する方法において、

相互に混和する当該重合体の良溶媒と貧溶媒とを容量比で5：95～50：50の範囲となる割合で混合してなる混合溶媒を、回収すべき重合体の溶液に対し、当該重合体の溶液と混合溶媒との容量比が1：99～30：70となる割合で混合し、これにより重合体を凝固析出させる工程を含むことを特徴とする。

一般式 (I)



[式中 A および B は水素原子または炭素数 1~10 の炭化水素基、X および Y は水素原子、炭素数 1~10 の炭化水素基、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換された炭素数 1~10 の炭化水素基、 $(\text{CH}_2)_n\text{COOR}'$ 、 $(\text{CH}_2)_n\text{OCOR}'$ 、 $(\text{CH}_2)_n\text{CN}$ 、 $(\text{CH}_2)_n\text{CONR}^2\text{R}^3$ 、 $(\text{CH}_2)_n\text{COOZ}$ 、 $(\text{CH}_2)_n\text{OCOZ}$ 、 $(\text{CH}_2)_n\text{OZ}$ 、 $(\text{CH}_2)_n\text{W}$ または X と Y から構成された $\begin{smallmatrix} -\text{CO} \\ >\text{O} \end{smallmatrix}$ 若しくは $\begin{smallmatrix} -\text{CO} \\ >\text{NR}^4 \end{smallmatrix}$ を示し、X および Y の少なくとも 1 つは水素原子および炭化水素基以外の基、m は 0 または 1 である。なお、 R' 、 R^2 、 R^3 および R^4 は炭素数 1~20 の炭化水素基、Z は炭化水素基またはハロゲン原子で置換された炭化水素基、W は

SiR^5 、 D_n 、(R^5 は炭素数 1~10 の炭化水素基、D はハロゲン原子、 $-\text{OCOR}^6$ または $-\text{OR}^6$ (R^6 は炭素数 1~10 の炭化水素基を示す)、p は 0~3 の整数を示す)、n は 0~10 の整数を示す。]

以下本発明について具体的に説明する。

本発明の方法によって回収される重合体 (以下「対象重合体」という) は、上記一般式 (I) で表わされる単量体を単独で開環重合させて得られる重合体、当該単量体とこれと共重合可能な他の単量体とを開環共重合させて得られる共重合体および/またはこれらの重合体を水素添加して得られる水素添加重合体である。一般に、この対象重合体の分子量は、ポリスチレン換算による数平均分子量で 10,000 から 100,000、特に 12,000 から 50,000 である。

上記一般式 (I) において、m の値が 1 であるテトラシクロドデセン誘導体の具体例としては、

8-カルボキシメチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-カルボキシエチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン、
8-カルボキシ n-プロピルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン、
8-カルボキシイソプロピルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン、
8-カルボキシ n-ブチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン、
8-カルボキシイソブチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン、
8-カルボキシ sec-ブチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン、
8-カルボキシ t-ブチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン、
8-カルボキシフェニルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン、
8-メチル-8-カルボキシメチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン、
8-メチル-8-カルボキシエチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-メチル-8-カルボキシ n-プロピルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン、
8-メチル-8-カルボキシイソプロピルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン、
8-メチル-8-カルボキシ n-ブチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン、
8-メチル-8-カルボキシ sec-ブチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン、
8-メチル-8-カルボキシ t-ブチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン、
8-カルボキシブチル-9-フェニルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン、
8.9-ジカルボキシメチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン、
8-カルボキシシクロヘキシルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン、
8-カルボキシ(4'-t-ブチルシクロヘキシ

ル) テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3
- ドデセン、

8-メチル-8-カルボキシシクロヘキシルテ
トラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデ
セン、

8-メチル-8-カルボキシ(4'-ヒューズチル
シクロヘキシル) テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.
1^{7,10}] 3-ドデセン、

8-アセトキシテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.
1^{7,10}] - 3-ドデセン、

8-シアノテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
- 3-ドデセン、

9-メチル-8-シアノテトラシクロ [4.4.0.
1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、

8-メチル-8-シアノテトラシクロ [4.4.0.
1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、

8,9-ジメチル-8,9-ジシアノテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、

8-カルバモイルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.
1^{7,10}] - 3-ドデセン、

ロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、

8-トリブロムフェニルカルボキシテトラシク
ロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、

8,9-ジクロルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.
1^{7,10}] - 3-ドデセン、

8-ブロムテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
- 3-ドデセン、

8-ブロムメチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.
1^{7,10}] - 3-ドデセン、

8-トリブロムベンジルテトラシクロ [4.4.0.
1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、

テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデ
セン-8,9-ジカルボン酸無水物、

8,9-ジメチル-テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.
1^{7,10}] - 3-ドデセン-8,9-ジカルボン酸
無水物、

テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデ
セン-8,9-ジカルボン酸イミド、

N-フェニル-5-メチルテトラシクロ [4.4.
0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン-8,9-ジカ

8-N-メチルカルバモイルテトラシクロ [4.
4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、

8-N, N-ジエチルカルバモイルテトラシク
ロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、

N, N, N', N'-テトラメチル-8,9-ジカルバ
モイルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -
3-ドデセン、

8-クロルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
- 3-ドデセン、

8-メチル-8-クロルテトラシクロ [4.4.0.
1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、

8-クロロメチルカルボキシテトラシクロ [4.
4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、

8-ジブロムプロピルカルボキシテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、

8-ジクロルプロピルカルボキシテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、

8-クロロフェニルカルボキシテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、

8-モノブロムフェニルカルボキシテトラシク

ルボン酸イミド、

5-トリクロルシリルテトラシクロ [4.4.0.
1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、

5-(ジメチルメトキシシリル) テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、

8-(ジメチルアセチルシリル) テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、

8-トリメチルシリルテトラシクロ [4.4.0.
1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン

などが挙げられる。

また、上記一般式 (1) において、mの値が0
であるビシクロ [2.2.1] -2-ヘブテン誘導体の
具体例としては、

5-カルボキシメチルビシクロ [2.2.1] -2
-ヘブテン、

5-カルボキシエチルビシクロ [2.2.1] -2
-ヘブテン、

5-カルボキシn-プロピルビシクロ [2.2.1]
-2-ヘブテン、

5-カルボキシイソプロピルビシクロ [2.2.1]

- 2-ヘブテン、
- 5-カルボキシ-n-ブチルビシクロ [2.2.1]
- 2-ヘブテン、
- 5-カルボキシイソブチルビシクロ [2.2.1]
- 2-ヘブテン、
- 5-カルボキシ sec-ブチルビシクロ [2.2.1]
- 2-ヘブテン、
- 5-カルボキシ t-ブチルビシクロ [2.2.1]
- 2-ヘブテン、
- 5-カルボキシフェニルビシクロ [2.2.1] -
- 2-ヘブテン、
- 5-メチル-5-カルボキシメチルビシクロ
- [2.2.1] - 2-ヘブテン、
- 5-カルボキシブチル-6-フェニルビシクロ
- [2.2.1] - 2-ヘブテン、
- 5,6-ジカルボキシメチルビシクロ [2.2.1]
- 2-ヘブテン、
- 5-カルボキシシクロヘキシルビシクロ [2.2.
- 1] - 2-ヘブテン、
- 5-カルボキシ-(4'-t-ブチルシクロヘキ
- 2.1] - 2-ヘブテン、
- N, N, N', N'-テトラメチル-5,6-ジカル
- バモイルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘブテン、
- 5-クロルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘブテン、
- 5-メチル-5-クロルビシクロ [2.2.1] -
- 2-ヘブテン、
- 5-クロルメチルカルボキシビシクロ [2.2.1]
- 2-ヘブテン、
- 5-ジブロムプロピルカルボキシビシクロ [2.
- 2.1] - 2-ヘブテン、
- 5-ジクロルプロピルカルボキシビシクロ [2.
- 2.1] - 2-ヘブテン、
- 5-クロルフェニルカルボキシビシクロ [2.2.
- 1] - 2-ヘブテン、
- 5-モノブロムフェニルカルボキシビシクロ
- [2.2.1] - 2-ヘブテン、
- 5-トリブロムフェニルカルボキシビシクロ
- [2.2.1] - 2-ヘブテン、
- 5,6-ジクロルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘブ
- テン、
- シル) ビシクロ [2.2.1] - 2-ヘブテン、
- 5-メチル-5-カルボキシシクロヘキシルビ
- シクロ [2.2.1] - 2-ヘブテン、
- 5-メチル-5-カルボキシ(4'-t-ブチル
- シクロヘキシル) ビシクロ [2.2.1] - 2-ヘ
- ブテン、
- 5-アセトキシビシクロ [2.2.1] - 2-ヘブ
- テン、
- 5-シアノビシクロ [2.2.1] - 2-ヘブテン、
- 6-メチル-5-シアノビシクロ [2.2.1] -
- 2-ヘブテン、
- 5-メチル-5-シアノビシクロ [2.2.1] -
- 2-ヘブテン
- 5,6-ジメチル-5,6-ジシアノビシクロ [2.
- 2.1] - 2-ヘブテン、
- 5-カルバモイルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘ
- ブテン、
- 5-N-メチルカルバモイルビシクロ [2.2.1]
- 2-ヘブテン、
- 5-N, N-ジエチルカルバモイルビシクロ [2.
- 5-ブロムメチルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘ
- ブテン、
- 5-ブロムエチルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘ
- ブテン、
- 5-トリブロムベンジルカルボキシビシクロ・
- [2.2.1] - 2-ヘブテン、
- ビシクロ [2.2.1] - 2-ヘブテン-5,6-ジ
- カルボン酸無水物、
- 5,6-ジメチルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘブ
- テン-5,6-ジカルボン酸無水物
- ビシクロ [2.2.1] - 2-ヘブテン-5,6-ジ
- カルボン酸イミド、
- N-フェニル-5-メチルビシクロ [2.2.1]
- 2-ヘブテン-ジカルボン酸イミド、
- 5-トリクロルシリルビシクロ [2.2.1] - 2
- ヘブテン、
- 5-(ジメチルメトキシシリル) ビシクロ [2.2.
- 1] - 2-ヘブテン、
- 5-(ジメチルアセチルシリル) ビシクロ [2.2.
- 1] - 2-ヘブテン、

5-トリメチルシリルピシクロ [2.2.1] -2

-ヘブテン

などが挙げられる。

これらの化合物のうちで好ましいものは、上記一般式 (I) においてAおよびXが水素原子、Bが水素原子またはメチル基、Yが $-COOR$ (Rは炭素数1~6の炭化水素基を示す) である化合物であり、特に好ましいものは8-カルボキシメチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ードデセン、8-カルボキシエチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ードデセン、8-メチル-8-カルボキシメチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ードデセンまたは8-メチル-8-カルボキシエチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ードデセンである。

本発明の方法が適用される重合体溶液は、上記環状単量体による (共) 重合体を含有する溶液であり、その具体例としては、(1) 当該単量体の開環 (共) 重合反応の終了後に得られる (共) 重合反応溶液、(2) 上記(1)の (共) 重合反応溶液に対して

更に水素添加反応を行った場合にその反応の終了後に得られる水素添加反応溶液、(3) 上記(1)の (共) 重合反応溶液若しくは(2)の水素添加反応溶液について脱触媒処理した後の溶液、(4) 例えばこの脱触媒処理の後にスチームストリップ法あるいは貧溶媒による凝固法などの一般的な手段により回収された (共) 重合体を適当な溶媒に溶解して得られる (共) 重合体溶液、その他である。

本発明の方法においては、以上のような (共) 重合体溶液に対して、対象重合体の良溶媒と貧溶媒とを特定の比率で混合してなる混合溶媒を特定の割合で混合し、これによって対象重合体を凝固析出させ、これを分離して対象重合体を回収する。

本発明において、対象重合体の良溶媒とは、処理温度において当該対象重合体を飽和状態に溶解させたときの濃度が5重量%以上となる溶媒をいい、また貧溶媒とは、処理温度において当該対象重合体を飽和状態に溶解させたときの濃度が5重量%未満である溶媒をいうものとする。

本発明の方法において、良溶媒としては、例え

ばベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、ブチルベンゼン、テトラリン、p-シメン、シクロヘキシルベンゼン、ジエチルベンゼンなどの芳香族炭化水素化合物類；シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素化合物類；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、1,1,1,2-テトラクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、ペンタクロロエタン、ヘキサクロロエタン、1,2-ジクロロプロパン、1,2,3-トリクロロプロパン、ブロモホルム、1,2-ブロムエタン、1,1,2,2-テトラブロモエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ブロモベンゼン、ジブロモベンゼンなどのハロゲン化炭化水素化合物類；酢酸ブチル、酢酸プロピル、酢酸ペンチル、酢酸ヘキシル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸ペンチル、プロピオ

ン酸ヘキシルなどのカルボン酸エステル類；テトラヒドロフラン、ジオキサン、テトラヒドロピラン、シネオールなどの環状エーテル化合物類またはそれらの混合溶媒から選ばれたものを用いることができる。これらのうち、芳香族炭化水素化合物類、環状エーテル化合物類およびカルボン酸エステル類が良溶媒として好ましく用いられる。

また、貧溶媒としては、例えばヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカンなどの脂肪族炭化水素化合物類；ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチルなどの低級カルボン酸の低級アルコールエステル類；アセトン、メチルエチルケトンなどの低級アルキルケトン類；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノールなどの低級アルコール類またはこれらの混合溶媒から選ばれたものをを用いることができる。これらのうち、低級アルキルケトン類および低級アルコール類が貧溶媒として好ましく用いられる。

本発明に使用する混合溶媒について、良溶媒と

食溶媒との好ましい組合せの具体例としては、良溶媒がトルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素化合物類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル化合物類および酢酸 n -ブチル、酢酸イソブチルなどのカルボン酸エステル類から選ばれたものであり、かつ食溶媒がメタノール、エタノール、プロパノールなどの低級アルコール類から選ばれたものの組合せを挙げることができる。

これらのうち、低分子量重合体（ポリスチレン換算による分子量が例えば3,000以下のものをいう）の含有率が低い状態で対象重合体を回収し得ること、使用された混合溶媒の回収が容易であって経済的に有利であることなどの点から、良溶媒としてはトルエン、キシレン、テトラヒドロフランまたは酢酸 n -ブチルを用い、かつ食溶媒としてはメタノールを用いる組合せが特に好ましい。特に対象重合体を溶解している溶媒と同一の溶媒を良溶媒として用いることは、溶媒を再使用するための溶媒回収・精製工程が簡単になる点で好ま

しい。混合溶媒は、1:99~30:70、特に5:95~15:85の範囲内であることが好ましい。

混合溶媒との混合によって凝固析出した重合体は、濾過処理、遠心分離処理などの通常の手段によって液相から分離して回収することができる。そして、この分離の際にクラッシャーなどの装置を使用することにより、重合体を粉碎することも可能である。

このようにして回収された重合体に対し、必要に応じて後処理を行うことができる。例えば、当該重合体に食溶媒を接触させることにより、当該重合体中になお残留する未反応単量体や低分子量重合体あるいはそれらの水素添加物を抽出除去することができる。ここに食溶媒としては、混合溶媒の成分として掲げた食溶媒を使用することができるが、低級アルコールが好ましく、特に抽出工程において重合体粉末の凝集固化が生じないことからメタノールが好ましい。この食溶媒の接触処理は室温から150℃までの温度範囲、好ましくは室温から120℃の温度範囲で行なわれ、接触時間

しい。

上記良溶媒と食溶媒とが混合されて混合溶媒が得られるが、この混合溶媒における当該良溶媒と食溶媒との容量比（良溶媒：食溶媒）は5:95~50:50の範囲、好ましくは20:80~40:60の範囲とされる。

この混合溶媒における良溶媒の割合が過大のときは、重合体の凝固が十分に達成されないために対象重合体の回収が困難となって回収率が大幅に低下し、また、良溶媒の割合が過小のときは、未反応単量体や低分子量重合体を十分に除去することができず、それらの含有率が低い状態で対象重合体を回収することができない。そして特に良溶媒：食溶媒の容量比が20:80~40:60の範囲の混合溶媒を用いるときは、対象重合体の回収が容易であって回収率が高く、かつ回収される重合体は未反応単量体および低分子量重合体の含有量の少ないものとなるので好ましい。

本発明の方法において、処理対象である重合体溶液と使用する混合溶媒との容量比（重合体溶液

は通常5分間から50時間、好ましくは20分間から30時間、更に好ましくは30分間から15時間の範囲とされる。

更に、本発明方法の実施に際し、混合溶媒と重合体溶液との混合系には例えば脱触媒剤、老化防止剤、紫外線吸収剤などの添加剤を加えることができ、これにより、当該添加剤による効果を有する重合体を得ることができる。

〔効果〕

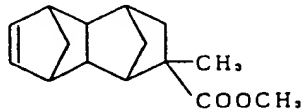
本発明の方法によれば、特定の環状単量体から得られる重合体の溶液から、未反応単量体や低分子量重合体の含有率がきわめて低い状態の対象重合体を高い効率で回収することができる。そしてこの回収された重合体は、特定の単量体による重合体であるため、本質的に優れた光学特性、すなわち高い透明性と低複屈折性を有すると共に優れた耐熱性と耐老化性および優れた機械的性質を有するものであり、しかも不純物成分である未反応単量体や低分子量重合体の含有率が低いので、その優れた特性が滅殺されることなく確実に得られ

る。従って本発明の方法によって得られる重合体は、通常の成形材料の他、一般カメラ用レンズ、ビデオカメラ用レンズ、望遠鏡用レンズ、レーザービーム用レンズなどのレンズ、光学式ビデオディスク、オーディオディスク、文書ファイル用ディスク、メモリディスクなどの光学材料に好適に使用することができる。

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明がこれらによって制限されるものではない。

<合成例1>

構造式



で表わされる8-カルボキシメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,3}.1^{7,8}]-3-ードデセン1760gと、トルエン 5280gと、分子量調節剤である1-ヘキセン 130gとを、窒素ガス置換した反応容器に仕込み、これに、開環重合触媒である濃度 0.05

重合体溶液Aの5ℓを、テトラヒドロフランとメタノールとの容量比が40:60である混合溶媒50ℓに攪拌下に1時間を要して加え、これによって凝固析出した固形物を濾過法により液相から分離し、ここに得られた重合体をメタノール5ℓに加え、還流温度で6時間加熱し、濾過法によって固形物を分離し、乾燥して重合体を回収した。

得られた重合体について特性を調べた。結果は第1表に示すとおりである。なお、ガラス転移温度は示差走査型熱量計(DSC)による測定値、 M_w/M_n は数平均分子量 M_n に対する重量平均分子量 M_w の比、 M_w/M_n の値、低分子量重合体含有率はポリスチレン換算による分子量が3000以下の低分子量重合体の含有率であり、分子量の測定はゲルパーミエーションクロマトグラフィによった。

また、当該重合体を成形加工したところ、ダイキャスト衝撃強度が1600kg/cm²の成形品が得られた。この成形品には発泡がなく、また粘着性のない滑らかな表面を有するものであった。

モル/ℓのWCl₆のトルエン溶液 30mlと、濃度 0.1モル/ℓのパラアルデヒドのトルエン溶液15mlと、濃度 0.8モル/ℓのジエチルアルミニウムクロライドのn-ヘキサン溶液47mlとを加え、50℃で5時間重合反応させた後、トリエタノールアミン 350gを溶解させた水溶液7ℓを重合反応溶液に加え、攪拌して水相に触媒を抽出し、その後有機相に対してスチームストリッピングを行って溶媒と水を共沸させて除去し、生成した固形物を乾燥して重合体 1670gを得た。

そしてここに得られた重合体 1670gを17ℓのテトラヒドロフランに溶解し、水素添加反応触媒としてパラジウム濃度が5%のパラジウム-アルミナ触媒 167gを加え、水素ガスを10kg/cm²の圧力に仕込んで165℃で5時間水素添加反応を行った。そして反応終了後、反応溶液から水素添加触媒を除去して重合体溶液Aを得た。なお、この水素添加反応による重合体の水素添加率は100%であった。

実施例1

比較例1

重合体溶液Aの一部をスチームストリッピングした後、得られた固形物をクラッシャーで破砕して粉末化し、乾燥して重合体を得た。この重合体およびこれより得られた成形品の特性は第1表に示すとおりである。また成形品には多くの発泡が認められ、かつ表面には粘着性が認められた。そしてこの成形品を大気中に放置したところ、1週間後に表面層に失透が発生した。

比較例2

比較例1で得られた重合体 500gをテトラヒドロフランに溶解して5ℓとし、これをメタノール 50ℓに加えて凝固析出させ、1時間攪拌した後固形物を濾過処理により液相から分離し、乾燥して重合体を回収した。この重合体およびこれより得られた成形品の特性は第1表に示すとおりである。また成形品には多くの発泡は認められなかったが、表面には粘着性が認められた。

実施例2

実施例1の混合溶媒の代わりにテトラヒドロフ

ランとメタノールとの容量比が30:70である混合溶媒を用いた以外は、実施例1と同様にして重合体を回収した。この重合体およびこれより得られた成形品の特性は第1表に示すとおりである。また、この成形品には発泡がなく、また粘着性のない滑らかな表面を有するものであった。

実施例3

実施例1の混合溶媒の代わりにテトラヒドロフランとメタノールとの容量比が20:80である混合溶媒を用いた以外は、実施例1と同様にして重合体を回収した。この重合体およびこれより得られた成形品の特性は第1表に示すとおりである。また、この成形品には発泡がなく、また粘着性のない滑らかな表面を有するものであった。

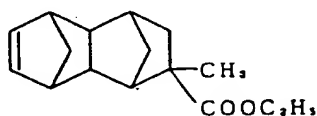
実施例4

実施例1の混合溶媒の代わりにテトラヒドロフランとメタノールとの容量比が10:90である混合溶媒を用いた以外は、実施例1と同様にして重合体を回収した。この重合体およびこれより得られた成形品の特性は第1表に示すとおりである。ま

品の特性は第1表に示すとおりである。また、この成形品には発泡がなく、また粘着性のない滑らかな表面を有するものであった。

<合成例3>

構造式



で表わされる8-カルボキシエチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,3}.1^{4,5}]-3-オドデセン 1600 gと、トルエン 4800 gと、分子量調節剤である1-ヘキセン 100 gとを、窒素ガス置換した反応容器に仕込み、これに、濃度0.05モル/ℓのWCl₆のトルエン溶液26 mlと、濃度0.1モル/ℓのパラアルデヒドのトルエン溶液13 mlと、濃度0.8モル/ℓのジエチルアルミニウムクロライドのn-ヘキサン溶液33 mlとを加え、65℃で3時間重合反応させた後、濃度2%のシュウ酸水溶液6 ℓを重合反応溶液に加え、攪拌して水相に触媒を抽出し、その

た、この成形品には発泡がなく、また粘着性のない滑らかな表面を有するものであった。

比較例3

実施例1の混合溶媒の代わりにメタノールを用いた以外は、実施例1と同様にして重合体を回収した。この重合体およびこれより得られた成形品の特性は第1表に示すとおりである。また成形品には多くの発泡は認められなかったが、表面には粘着性が認められた。

<合成例2>

合成例1における水素添加反応の溶媒であるテトラヒドロフランの代わりに酢酸n-ブチルを用いた以外は、実施例1と同様にして反応操作を行い、重合体溶液Bを得た。なお、この重合体の水素添加率は100%であった。

実施例5

重合体溶液Bの5 ℓに対し、酢酸n-ブチルとメタノールとの容量比が60:40である混合溶媒を用いた以外は、実施例1と同様にして重合体を回収した。この重合体およびこれより得られた成形

後有機相に対してスチームストリッピングを行って溶媒と水を共沸させて除去し、更に固形物を乾燥して重合体 1540 gを得た。

そしてここに得られた重合体 1540 gを15 ℓのテトラヒドロフランに溶解し、水素添加反応触媒としてパラジウム濃度が5%のパラジウム-アルミナ触媒 150 gを加え、水素ガスを10 kg/cm²の圧力に仕込んで165℃で5時間水素添加反応を行った。そして反応終了後、反応溶液から水素添加触媒を除去して重合体溶液Cを得た。なお、この水素添加反応による重合体の水素添加率は100%であった。

実施例6

重合体溶液Cの5 ℓを、テトラヒドロフランとメタノールとの容量比が40:60である混合溶媒50 ℓに攪拌下に加え、凝固析出した重合体を濾過法により液相から分離した。更に得られた重合体を10倍量のメタノールに加えて還流温度で6時間加熱し、その後固形分を分離し、乾燥して重合体を回収した。

この重合体およびこれより得られた成形品の特性は第1表に示すとおりである。また、この成形品には発泡がなく、また粘着性のない滑らかな表面を有するものであった。

比較例 4

重合体溶液Cの5ℓをメタノール50ℓに加えて凝固析出させ、固形物を濾過処理により液相から分離し、乾燥して重合体を回収した。この重合体の特性は第1表に示すとおりである。この重合体およびこれより得られた成形品の特性は第1表に示すとおりである。また成形品には多くの発泡は認められなかったが、表面には粘着性が認められた。

第 1 表

実施例	混合溶媒		ガラス 転移温度 (℃)	M_v/M_n	低分子量重 合体含有率 (%)	残留単量体 濃 度 (ppm)	ダインスタット 衝 撃 強 度 (kg/cm ²)	成 形 品	
	組 成	容量比						発泡	表面粘着性
実施例 1	THF/MeOH	40:60	174	3.91	0	200	1600	なし	なし
実施例 2	THF/MeOH	30:70	174	4.02	0	240	1400	なし	なし
実施例 3	THF/MeOH	20:80	174	4.21	0	260	1300	なし	なし
実施例 4	THF/MeOH	10:90	173	4.31	0	280	1100	なし	なし
比較例 1	—	—	129	6.52	7	38000	250	あり	あり
比較例 2	MeOH	—	168	4.58	2	2200	580	なし	あり
比較例 3	MeOH	—	168	4.60	2	1900	610	なし	あり
実施例 5	BuAc/MeOH	40:60	174	3.55	0	200	1600	なし	なし
実施例 6	THF/MeOH	40:60	140	3.72	0	220	1800	なし	なし
比較例 4	MeOH	—	137	4.75	2	2800	600	なし	あり

表中、THFはテトラヒドロフラン、MeOHはメタノール、BuAcは酢酸n-ブチルを示す。